

Таким чином, реалізуючи реакцію електро-Фентона на мідному катоді, ми виявили більш сильну взаємодію мелатоніну з $\bullet\text{OH}$, ніж з пероксидом водню, що може бути в певному наближенні кількісно охарактеризовано величиною тангенсу кута нахилу кривої залежності відносного зниження струму $\bullet\text{OH}$ ($\text{tg}\alpha_1=0,51$) та H_2O_2 ($\text{tg}\alpha_2=0,33$) під впливом антиоксиданту. Отримані результати добре узгоджуються з даними квантово-хімічних розрахунків [2].

Список використаної літератури

1. Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl- and superoxide anion radicals / T. Y. Kuznetsova, N. V. Solovyova, V. V. Solovyov, V. O. Kostenko//Ukr. Biochem. J. – 2017. – № 12. – P. 146-152.
2. Моделювання впливу сольватаційних ефектів на механізм взаємодії молекул антиоксидантів з вільними радикалами/Т.Ю.Кузнецова, Н.В. Соловійова, В.В. Гладкий // XVIII Міжнародна науково-технічна конференція «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів»: матеріали конференції. – Кременчук: КрНУ, 2019. – с. 142-143.

ПОКРАЩЕННЯ МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ У ВИПАДКУ ПЕРЕБУДОВИ СОЛЬВАТНОЇ ОБОЛОНКИ ЕЛЕКТРОАКТИВНИХ КОМПЛЕКСІВ ВОЛЬФРАМУ І МОЛІБДЕНУ ПРИ ПОСЛІДОВНОМУ ПРИЄДНАННІ 6 ЕЛЕКТРОНІВ

¹Соловійов В. В., ²Чергинець В. Л., ³Соловійова Н. В., ⁴Кузнецова Т. Ю., ¹Усенко Д. В.

¹Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»,

²Інститут сцинтиляційних матеріалів,

³Полтавський державний медичний університет,

⁴Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Догонадзе з Кузнецовим розробили квантово-механічну теорію електродних реакцій для іонних розплавів гетерогенних систем. Ця теорія дозволяє більш точно оцінювати результати експериментальних методів, таких як високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС), що застосовується для отримання нових речовин з певними властивостями.

В ході дослідження електровідновлення різних іонних форм вольфраму був виявлений шестиелектронний оборотний перенос, який авторами інтерпретувався як протікання в одну стадію. Це висновок базувався на тому, що навіть при великих швидкостях зміни потенціалу не виявлено було стадійності цього процесу, а також через обмеженість сучасних методів вимірювання, таких як хроновольтамперометрія.

Однак у літературі вже обговорювалася можливість одночасного багатоелектронного переносу, навіть не дивлячись на загальноприйняте уявлення про послідовний перенос електронів, особливо для біологічних систем.

Ключові слова: квантово-механічна теорія, іонні розплави, високотемпературний електрохімічний синтез, шестиелектронний оборотний перенос, наноматеріали, катіонний склад, гетерогенні реакції, багатоелектронні процеси.

У дослідженні [1], використовуючи метод ССП МО ЛКАО, було доведено перевагу одночасного 6-електронного перенесення для катіонізованих металокомплексів типу

$\{M_n^{m+}[\text{ЭO}_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, де ($\text{Э}=\text{W}_1\text{Mo}$), в зразках вольфраматвмісних розплавів. Аналіз активаційних бар'єрів відновлення електрохімічно активних комплексів (ЕАК) дозволив підтвердити цей пріоритет.

Для проведення розрахунків енергетичних характеристик та просторової будови ЕАК, а також їх послідовно та одночасно відновлених форм, використовувався програмний комплекс GAMESS з базисним набором SBK-31G. У розрахунках була врахована обмінна кореляція електронів за допомогою процедури Меллера-Плесета 2-го порядку (MP2) [3].

Оскільки одночасне перенесення електронів відбувається дуже швидко, коли ядра практично нерухомі, то за послідовного перенесення маємо достатньо часу для дисоціації продукту після перенесення кожного електрона. Це важливо для фізико-хімічних властивостей продуктів електрохімічних реакцій, оскільки енергетичні, зарядові та геометричні характеристики металокомплексів можуть різнитися.

Згідно з результатами розрахунків за Левдіном, при перенесенні 6 електронів в електродних реакціях на "вольований" молібдат-аніон, єдиним центром електронної атаки є атом Mo . При електровідновленні катіонізованих ЕАК виду $\{M_n^{m+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ електронний заряд переноситься як на катіони, так і на атом Mo , вказуючи на наявність двох центрів "електронної атаки". Додаткове врахування кореляції електронів методом MP2 на якісному рівні дає такий самий результат, як і без урахування кореляції електронів.

Цей ефект посилюється зі збільшенням питомого заряду катіону та зі зростанням координаційного числа по катіону, досягаючи максимуму при $n=4$ у випадку, коли $M^{m+}=\text{Li}^+$ та $2-\text{Ca}^{2+}$ та Mg^{2+} . Наприклад, для металокомплексу $\{\text{Li}_4^+[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{2+}$ при одночасному перенесенні 6 електронів заряд на атомі Mo зменшується на 0,200 ат.од., а на кожному катіоні Li^+ - на 0,144 ат.од. При послідовному перенесенні електронів заряд на атомі Mo зменшується на 0,203 ат.од., а на кожному катіоні Li^+ - на 0,136 ат.од. Для металокомплексу $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{2+}$ при одночасному приєднанні 6 електронів - на 0,344 ат.од. та 2,710 ат.од. на атомах Mo і Mg^{2+} відповідно. У разі послідовного перенесення електронів заряд на атомі Mo зменшується на 0,358 ат.од., а на Mg^{2+} - на 2,709 ат.од.

Залучення поверхні електрода для аналізу впливу на елементарний акт переносу заряду для взаємодії $\text{C}_{42}\text{H}_{16} \dots \{M_n^{m+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{(mn-2)+} + 6\text{e}^-$ показало, що проведені розрахунки призводять до подальшого зменшення величин енергій активації. Цей ефект підсилюється зі зростанням питомого заряду катіона і збільшенням координаційного числа n для катіонів одного сорту, досягаючи максимуму при $n=4$ для катіонів Li^+ і $n=2$ для Ca^{2+} та Mg^{2+} .

Незважаючи на незначну відмінність величин зарядів на атомах ЕАК, їх повне ігнорування при одночасному та послідовному перенесенні заряду є помилковим, оскільки навіть загальні міркування вказують на те, що зміни зарядів повинні призводити до зміни геометричної структури. Так, додатковий аналіз геометричних характеристик інтермедіатів при послідовному перенесенні заряду показав, що вже на етапі приєднання 2 електрону спостерігається зміна їх геометричної будови, що призводить у кінцевому підсумку до зміни дентатності катіону. Наприклад, при послідовному приєднанні електронів для металокомплексу $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{2+}$, катіони переходять з бідентатного в монодентатні положення щодо аніону.

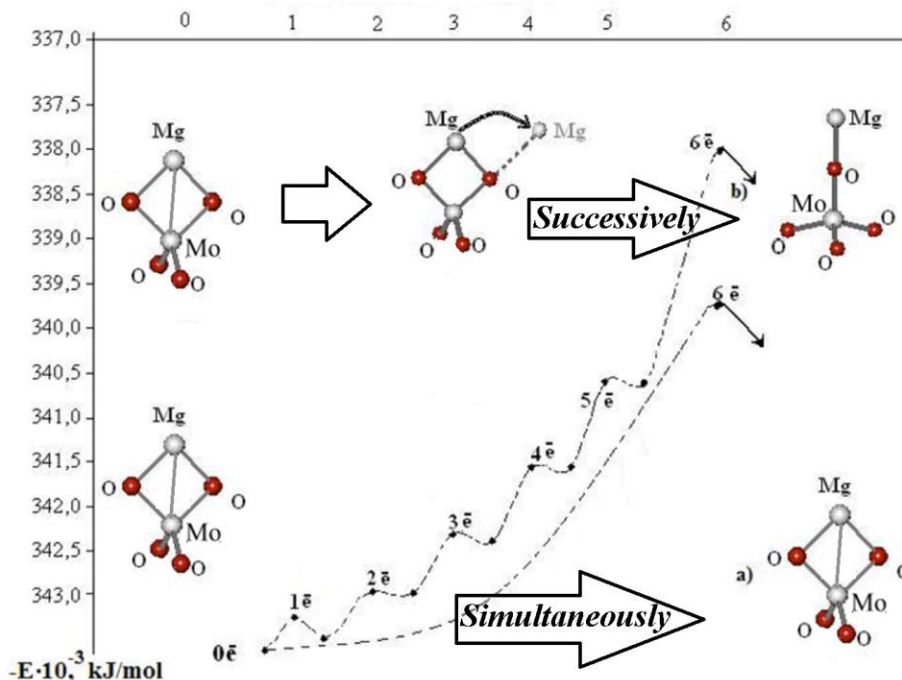


Рис. 1. Енергетичний профіль ППЕ вздовж узагальної координати реакції а) одночасного та б) послідовного приєднання 6 електронів ЕАК $\{Mg_2^{2+}[MoO_4]^{2-}\}^{2+}$.

У цьому випадку зміна координаційних сфер відбувається у кілька етапів (рис. 1). Точка 0 вздовж осі узагальної координати реакції відповідає геометрії металокомплексу до моменту приєднання електрона, що відповідає бідентатному розташуванню катіонів Mg^{2+} . Така ж геометрія катіонів спостерігається і в точці 1, яка відповідає металокомплексу з вже приєднаним 1 електроном. Точка 2 відображає геометричну структуру металокомплексу, де один катіон Mg^{2+} залишається в бідентатному стані, а другий переходить у монодентатне положення внаслідок послідовного приєднання 2 електронів. Ця геометрія металокомплексу зберігається і для точок 3–5 (рис. 1), відповідно до послідовного приєднання 3, 4 та 5 електронів до ЕАК. У точці 6 геометрія металокомплексу характеризується монодентатним розташуванням обох катіонів внаслідок послідовного перенесення 6 електрона [4].

При одночасному 6-електронному перенесенні катіони не змінюють свого бідентатного розташування (абсолютний мінімум на ППЕ).

У відповідності з [6], оцінка часу життя активованого металокомплексу при приєднанні електронів як одночасно, так і послідовно, розраховується так:

$$\Delta\tau = h / \Delta E \quad (1)$$

де ΔE - енергія активації перенесення заряду, визначається як різниця розрахованих повних енергій ЕАК у момент приєднання x електронів у сідловій точці поверхні потенційної енергії (E_x) та повних енергій цих ЕАК у початковому стані (E_0): $\Delta E = |E_x - E_0|$ та

$$\Delta\tau = 1/|\Delta\omega| = 1/(2\pi|\Delta\nu|) \quad (2)$$

Тут $|\Delta\nu|$ - модуль різниці частот коливань у перехідному та кінцевому станах, що визначаються за допомогою гармонійного коливального аналізу в кожній стаціонарній точці [2].

При одночасному перенесенні заряду розрахунок величин часів життя металокомплексів у перехідному стані за формулами (1), (2) не потребує додаткового роз'яснення.

При послідовному 6-електронному відновленні результуюча величина часу життя металокомплексів у перехідному стані визначалася алгебраїчною сумою величин часу життя $\Delta\tau_i$, розрахованих для всіх окремих елементарних стадій послідовного приєднання металокомплексом (інтермедіатом) кожного з x електронів:

$$\Delta\tau_{\text{посл}} = \sum_{i=1}^x \Delta\tau_i. \quad (3)$$

Порівняльний аналіз величин часів життя металокомплексів ЕАК при релаксації з перехідного стану в рівноважний в умовах незмінності числа електронів підтвердив пріоритет одночасного перенесення заряду перед послідовним для катіонізованих форм ЕАК. Також цей аналіз дозволив підтвердити встановлені в [5] оптимальні склади та форму ЕАК, такі як: $\{Li_4^+[MoO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Mg_4^+[MoO_4]^{2-}\}^{2+}$ та $\{Ca_4^+[MoO_4]^{2-}\}^{2+}$.

Висновки

Запропоновано новий підхід до отримання наноматеріалів методом ВЕС, що ґрунтується на можливості зміни складу та форми нанорозмірних частинок за рахунок переходу, наприклад, для Mg^{2+} , із бі- у монодентантне положення. У точці 6 геометрія металокомплексу характеризується монодентатним розташуванням вже обох катіонів внаслідок послідовного перенесення електрона 6. При одночасному 6-електронному перенесенні катіони не змінюють свого бідентатного розташування. Це визначає фізико-хімічні властивості наноматеріалів, шляхом зміни катіонного складу сольватних оболонок металокомплексів та зумовлює послідовне або одночасне перенесення заряду. Отримані в цілому результати розрахунку геометричних, енергетичних, зарядових характеристик ЕАК вольфрамат- та молібдатвмісних розплавів, а також часу життя інтермедіатів, навіть без урахування впливу адсорбційних властивостей поверхні електрода і величин перенапруги, дають можливість розширити існуючі уявлення про механізм електродних процесів, що дозволяє зробити висновок про те, що може бути звичайною стадією електродних реакцій і завжди розглядатися як альтернативний варіант при аналізі механізмів таких процесів.

Список використаної літератури

1. Soloviev V.V., Solyanik L.A., Kuznetsova T.Yu., Holik Yu.S., Illyash O.E. & Usenko D.V. (2018) The effect of multielectron transfer on the direction for the mechanism of heterogeneous reactions during the synthesis for nanomaterials from tungstate melts under the conditions of cationic catalysis, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 673:1, 61-69, DOI: 10.1080/15421406.2019.1578494
2. Solyanik L., Kuznetsova T., Solovyova N., Usenko D. Modeling the electronic structure and composition tungsten adsorbed metal complexes of on the electrode surface under conditions of high-temperature electrochemical synthesis, *International Journal of Engineering and Technology*. –2018. – V. 7 (4.8). – P. 390–394.
3. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html> last visit 20.09.2018

4. Solovyov VV, Chernenko LO, (2013), "Tungstate Containing Melts. Modelling of Directional Many-Electron Transfer in Conditions of Cationic Catalysis" pp.34-35.
5. Soloviev V.V., The life time of electrochemically active complexes, with multi-electron charge transfer in the process of obtaining new nanomaterials at HES /Soloviev V.V., Cherginets V.L., Usenko D.V., Solovieva N.V., Oshkodyorov E.O.//Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 612.
6. Soloviev V.V., Chernenko L.A., (2014), "Quantum-mechanical simulation of the electronic structure and composition of tungsten metal complexes adsorbed on the electrode surface during high-temperature electrochemical synthesis under conditions of cationic catalysis" *Nanosystems, nano-materials, nanotechnologies*, V.12., № 1. - pp. 45–55.

ХІМІЧНА НАУКА: СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Степаненко С. П.

Звенигородський опорний ЗЗСО імені Тараса Шевченка Звенигородської міської ради
Звенигородського району Черкаської області

Хімія – одна з найважливіших наук усіх часів. Найвеличніша наука, яка здатна рятувати життя завдяки чудодійним властивостям хімічних речовин, але одночасно небезпечна в невмілих руках. Ще 3000 р. до н. е. в Стародавньому Єгипті почали використовувати отруйні пари синільної кислоти, хімічні речовини широко використовувались в косметології, медицині, як хімічна зброя: іприт, хлороціан, фосген, хлоропікрин. Всю велич хімії можна описати у вчинку Клеопатри, яка перлину опустила в келих з оцтовою кислотою і випила розчин, для оточуючих – це було, щось надзвичайне, а насправді в результаті реакції утворилась сіль (кальцій ацетат), вуглекислий газ та вода, які не могли завдати значної шкоди здоров'ю.

РОЗВИТОК НАНОІНДУСТРІЇ ТА ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК.

Останнім часом наноіндустрія вважається найперспективнішим напрямком в науці, адже вона дозволяє використовувати наночастинки металів для діагностики різноманітних хвороб, при створенні штучних кісткових імплантів, для підвищеної ефективності радіотерапії пухлин, в генній інженерії, в якості сорбентів, стимуляторів росту рослин. Часто до складу наночастинок входять катіони срібла, які мають бактерицидну дію [1, с.397]

Наномедицина вивчає можливість застосування нанотехнологій у медичній практиці. Реплікатори – це нанороботи, які відновлюють роботу клітин. Нанороботи здатні діагностувати хвороби, завдяки тому, що вони рухаються судинами та лімфатичними системами, а також транспортувати ліки до внутрішніх органів. Ці дивовижні частинки можуть робити хірургічні операції та чистити кровоносні судини від холестеринових бляшок. Вони можуть змінювати ДНК та впливати на нервову систему [2, с.115]

У хімії розрізняють наночастинки: сплави (Cu-V, Cu-Ta і Cu-W); біологічні наноструктури (целосоми та ліпосоми); метали (Аурум, Аргентум, Ферум), фулерени та нанотрубки, метал-полімерні структури. Наночастинки срібла мають бактерицидні властивості, а також знищують віруси. Наночастинки золота діють на макрофаги, підсилюють вплив антибіотиків та знищують пухлини [3, с.124] Нанодіаманти – флуоресцентні вуглецеві частинки, які здатні до кон'югації з білками та цуками. Їх використовують для транспортування ліків безпосередньо в ракові клітини або клітини